

Katowice, 29.01.2021r.

Prof. dr hab. Wojciech Pisarski
Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-007 Katowice
e-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Kariny Grzeszkiewicz

pt. „Energy conversion and quantum cutting mechanisms in selected
inorganic compounds co-doped with Pr³⁺ or Yb³⁺ ions”
z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
we Wrocławiu

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska pod tytułem „Energy conversion and quantum cutting mechanisms in selected inorganic compounds co-doped with Pr³⁺ or Yb³⁺ ions” została przygotowana przez Panią Karinę Grzeszkiewicz, w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, pod kierunkiem Pana dr hab. Dariusza Hreniaka.

Rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim i liczy 128 stron tekstu. Została zredagowana w sposób klasyczny. Zawiera 8 rozdziałów, w których przedstawiono cel pracy, wprowadzenie teoretyczne, wyniki badań i podsumowanie. W części eksperymentalnej każdy rozdział jest zakończony krótkimi wnioskami. W końcowej części rozprawy zamieszczono wykaz publikacji i projektów z udziałem Doktorantki oraz bibliografię, która obejmuje 149 anglojęzycznych pozycji literaturowych. W pracy przedstawiono 60 rysunków obejmujących schematy, wykresy, zdjęcia, dyfraktogramy, widma, krzywe i diagramy energetyczne.

Pragnę w tym miejscu podkreślić, że rozprawa doktorska Pani mgr Kariny Grzeszkiewicz została bardzo starannie opracowana. Jest poprawnie napisana zarówno pod względem merytorycznym, jak i edycyjnym.

Praca doktorska jest związana z konwersją energii wzbudzenia i procesami przecinania kwantowego oraz ich mechanizmami, zachodzącymi w wybranych związkach nieorganicznych zawierających jony Pr^{3+} i/lub Yb^{3+} . Przedmiotem badań i zainteresowań Doktorantki są następujące związki nieorganiczne domieszkowane jonami lantanowców: krzemianowe materiały proszkowe $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ zsyntezowane przy użyciu metody zol-żel, mikrokrystaliczne proszki fosforanowe o ogólnym wzorze $\text{MLa}(\text{PO}_3)_4$ (gdzie $\text{M} = \text{Li}$ lub Rb) otrzymane techniką wytrącania oraz nanocząstki fluorkowe SrF_2 uzyskane metodą hydrotermalną. Zgodnie z tytułem rozprawy Doktorantka ograniczyła domieszki optycznie aktywne do jonów Pr^{3+} i/lub Yb^{3+} . Ma to miejsce w materiałach krzemianowych $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (rozdział 3) oraz fluorkowych SrF_2 opisanych w rozdziałach 6 i 7. Pewną niekonsekwencją, nie znajdującą odzwierciedlenia w tytule rozprawy, jest przedstawienie wyników badań dla mikrokryształów fosforanowych $\text{RbLaP}_4\text{O}_{12}$ aktywowanych pojedynczo jonami Ce^{3+} , Nd^{3+} i Tm^{3+} (rozdział 4) oraz układu $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ domieszkowanego podwójnie jonami $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (rozdział 5).

Rozprawa doktorska porusza bardzo aktualną w światowej literaturze naukowej problematykę związków nieorganicznych zawierających jony lantanowców zdolnych do konwersji energii wzbudzenia z zakresu ultrafioletowego i widzialnego na zakres bliskiej podczerwieni. Ten obszar badań naukowych związany między innymi z bardzo intensywnie rozwijającą się fotowoltaiką jest niezwykle istotny z punktu widzenia aplikacyjnego ze względu na możliwość wzmocnienia wydajności pracy krzemowych ogniw słonecznych. Szereg różnych czynników ma niewątpliwy wpływ na procesy konwersji energii wzbudzenia w dół: rodzaj matrycy oraz jej struktura krystaliczna i energia fononowa, rodzaj jonów (lub pary jonów) domieszek optycznie aktywnych oraz ich stężenia i wzajemne relacje molowe mające znaczący wpływ na oddziaływania między nimi. Do tego dochodzą właściwości spektroskopowe matrycy i parametry takie jak na przykład długość fali i moc pompowania, które umożliwiają lub ograniczają obserwowanie konwersji energii wzbudzenia w dół lub procesu przecinania kwantowego. Ocena tych możliwości opiera się na charakterystyce widm emisji i kinetyki ich zaniku, analizie zachodzących przejść promienistych i niepromienistych oraz ich mechanizmów. Obecność procesu przecinania kwantowego zależy w dużej mierze od struktury elektronowej lantanowca, jak słusznie opisuje Doktorantka w rozdziale 2.5 na przykładzie jonów Pr^{3+} . Stwierdza, że mechanizm procesu przecinania kwantowego oparty na przejściach $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ oraz $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_J$ jest możliwy jedynie wówczas, gdy stan konfiguracji $4f^1 5d^1$ jest położony znacznie wyżej od poziomu $^1\text{S}_0$ jonów Pr^{3+} . W przypadku pokrywania się stanów $4f^1 5d^1$ oraz $^1\text{S}_0$ nie obserwuje się procesu przecinania kwantowego. Występowanie tego procesu krytycznie zależy do rodzaju matrycy domieszkowanej jonami Pr^{3+} .

Cel naukowy rozprawy mgr Kariny Grzeszkiewicz związany z charakterystyką procesów konwersji energii wzbudzenia w dół oraz określeniem ich mechanizmów w wybranych związkach nieorganicznych domieszkowanych jonami lantanowców i przedstawiony szczegółowo w rozdziale 1 doskonale wpisuje się w tę interesującą i ważną problematykę naukową. Doktorantka skoncentrowała się głównie na badaniach konwersji energii w dół oraz procesu przecinania kwantowego w matrycach mikro- i nano-krystalicznych zawierających jony Pr^{3+} i/lub Yb^{3+} . W rozdziale 2 Doktorantka przedstawia zagadnienia teoretyczne związane z przejściami promienistymi i niepromienistymi, stężeniowym wygaszaniem emisji oraz właściwościami optycznymi jonów lantanowców w kryształach. Szczególną uwagę kieruje na procesy przecinania kwantowego i konwersji energii wzbudzenia w dół.

Część eksperymentalna i wyniki badań własnych są zawarte w rozdziałach 3-7. Rozdział 3 dotyczy badań związków krzemianowych $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Związek $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ posiada odmiany polimorficzne α i β . Na podstawie badań rentgenowskich Doktorantka obserwuje zmianę struktury krystalicznej tego związku z temperaturą wygrzewania i przemianę $\alpha \rightarrow \beta$, która wpływa na wielkość otrzymywanych nanokryształów i ich właściwości optyczne. Stwierdza, że jony Pr^{3+} wzmacniają emisję w bliskiej podczerwieni jonów Yb^{3+} w obydwu związkach krzemianowych $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ zawierających fazę α i β . Jednak bardziej wydajny proces transferu energii wzbudzenia od jonów Pr^{3+} do jonów Yb^{3+} obserwuje się dla układu z fazą β . Proces konwersji energii w dół zachodzi z wydajnością 151%. Na podstawie dalszych badań luminescencyjnych Pani mgr Karina Grzeszkiewicz postuluje, że oddziaływania pomiędzy jonami Pr^{3+} i Yb^{3+} oraz wydajność procesu konwersji energii wzbudzenia w dół zależą krytycznie od mocy pompowania (optymalna moc - 180 mW) i stężenia jonów Yb^{3+} . Szkoda, że Doktorantka nie porównała wyników badań dla tych samych układów, ale pojedynczo domieszkowanych jonami Pr^{3+} i nie podjęła dyskusji o możliwości obserwowania procesów przecinania kwantowego (podobnie jak to uczyniła w dalszej części swojej pracy doktorskiej dla nanokryształów fluorkowych SrF_2 zawierających jony Pr^{3+} i $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$).

Rozdziały 4 i 5 są poświęcone mikrokrystalicznemu proszkom fosforanowym. Doktorantka przedstawia właściwości strukturalne i optyczne związków o wzorze $\text{RbLaP}_4\text{O}_{12}$ zawierających wybrane jony lantanowców (Ce^{3+} , Nd^{3+} i Tm^{3+}). Stwierdza w krótkim podsumowaniu tej części rozprawy, że stężeniowe wygaszanie emisji jonów Tm^{3+} jest relatywnie niskie, co sprawia, że badane układy fosforanowe są obiecujące dla procesów konwersji energii w dół. Nie potwierdzają tej hipotezy dalsze badania luminescencyjne przeprowadzone dla związków fosforanowych $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ domieszkowanych podwójnie jonami $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

W kolejnym rozdziale Doktorantka przedstawia systematyczne badania przeprowadzone dla nanokryształów fluorkowych SrF_2 aktywowanych pojedynczo (Pr^{3+}) i podwójnie ($\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) jonami lantanowców. Omawia ich strukturę i właściwości optyczne. Przeprowadza interesującą dyskusję związaną z konwersją energii wzbudzenia w dół i procesem przecinania kwantowego (rozdziały 6.6 oraz 6.7). Wykazuje w szczególności, że rozmiar nanokryształu SrF_2 ma istotny wpływ na zachodzące procesy konwersji energii wzbudzenia w dół w układzie $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Pani mgr Karina Grzeszkiewicz kontynuuje omawianie tych procesów w rozdziale 7. Przedstawia wyniki badań dla nanokryształów fluorkowych SrF_2 zawierających kwantowe kropki węglowe. Obecność kropek węglowych w nanokryształach SrF_2 została potwierdzona badaniami luminescencyjnymi i przy użyciu wysokorozdzielczej mikroskopii transmisyjnej. Proponuje nową koncepcję użycia kwantowych kropek węglowych w celu wzmocnienia procesów konwersji energii w dół zachodzących w parze jonów $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Rozprawę kończy rozdział 8, w którym zawarte jest dwustronicowe podsumowanie wyników badań. Analizując część metodyczną i eksperymentalną pracy doktorskiej należy podkreślić właściwy dobór metod badawczych, szeroki zakres wykonanych pomiarów oraz merytoryczną i rzetelną dyskusję otrzymanych wyników badań. Z lekturą pracy doktorskiej związane są też pewne uwagi i spostrzeżenia:

1. Jaka była motywacja wyboru hydrotermalnej metody syntezy nanocząstek SrF_2 , a nie np. analogicznych nanokryształów fluorkowych CaF_2 lub BaF_2 ? Na stronach 72-73 Doktorantka przedstawia charakterystykę strukturalną fluorku strontu. Wspomina między innymi, że trójwartościowe jony lantanowców (Pr^{3+} i/lub Yb^{3+}) częściowo zastępują dwuwartościowe jony strontu Sr^{2+} i pojawia się problem kompensacji ładunku, który może mieć wpływ na właściwości luminescencyjne nanokryształu SrF_2 . Czy lepszym rozwiązaniem, szczególnie w odniesieniu do konwersji energii w dół lub ewentualnego procesu przecinania kwantowego, byłaby synteza nanokryształów fluorkowych typu MF_3 (gdzie $M = \text{La}, \text{Y}$ lub Gd) z jonami Pr^{3+} oraz $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$?

2. W swoich badaniach Doktorantka zdecydowała się na wybór domieszek głównie jonów Pr^{3+} i Yb^{3+} . Definiuje na stronie 23, że konwersja energii w dół zachodzi jedynie w układach podwójnie aktywowanych jonami $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, natomiast proces przecinania kwantowego może być obserwowany jedynie w układach pojedynczo aktywowanych jonami Pr^{3+} . W przypadku układów współdomieszkowanych jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ (gdzie $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Ho}$) często spotyka się w literaturze, że pojęcia konwersji energii wzbudzenia w dół i procesu przecinania kwantowego stosuje się zamiennie. Jaka jest opinia Doktorantki na ten temat? Ponadto interesującym uzupełnieniem badań prezentowanych w rozprawie doktorskiej pod kątem

procesów konwersji energii wzbudzenia w dół i przecinania kwantowego może być analiza porównawcza tych układów zawierających jony lantanowców o mniejszym promieniu jonowym, na przykład jony Tm^{3+} , Tm^{3+}/Yb^{3+} lub Ho^{3+}/Yb^{3+} . Czy planowane było w pracy zastosowanie innych jonów lub par jonów lantanowców?

3. Na podstawie widm emisji jonów Tm^{3+} oraz krzywych ich zaniku Doktorantka stwierdza, że szybkość relaksacji promienistej ze stanu 1D_2 jonów Tm^{3+} w matrycy $RbLaP_4O_{12}$ jest znacznie większa niż szybkość procesu relaksacji krzyżowej nawet przy dużych stężeniach jonów aktywatora. Autorka sugeruje, że relatywnie niski stopień stężeniowego wygaszania emisji jonów tulu w tej matrycy może sprzyjać obserwowaniu zarówno procesów konwersji energii w dół jak i przecinania kwantowego. Czy można to samo powiedzieć przy analizie zaniku emisji z poziomu 3H_4 jonów Tm^{3+} i zachodzących procesów relaksacji krzyżowej, które prowadzą do skutecznego obsadzenia niżej leżącego stanu 3F_4 i emisji w zakresie bliskiej podczerwieni przy około 1800 nm. Czy podjęto próbę zaobserwowania procesu przecinania kwantowego? Czy jest on możliwy w matrycy $RbLaP_4O_{12}$ zawierającej jony Tm^{3+} ?

W podsumowaniu stwierdzam, że poziom prezentowanych i diskutowanych w rozprawie wyników badań jest wysoki. W większości wyniki zostały opublikowane w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Bezpośrednio z rozprawą doktorską związanych jest pięć publikacji, z czego w trzech artykułach Doktorantka jest pierwszym autorem. Jest również współautorem kolejnych pięciu publikacji niezwiązanych z rozprawą doktorską. Brała udział w trzech projektach naukowych (ETIUDA, PRELUDIUM, OPUS) finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki. Była kierownikiem w projekcie PRELUDIUM 14.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Kariny Grzeszkiewicz spełnia wymagania ustawowe dotyczące nadawania stopni i tytułów naukowych i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie doceniając Jej dorobek naukowy, wysoki poziom naukowy pracy, obszerność materiału eksperymentalnego oraz umiejętne wykorzystanie różnorodnych metod badawczych do pełnej charakterystyki strukturalnej i optycznej materiałów oraz zachodzących w nich procesów konwersji energii w dół i przecinania kwantowego wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Kariny Grzeszkiewicz.

Wojciech Pisarski